

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-532298

(P2004-532298A)

(43) 公表日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C08J 3/09	C08J 3/09	3K007
H01G 9/032	H05B 33/10	4F070
H05B 33/10	H05B 33/14	5H029
H05B 33/14	H01G 9/02	321
// H01M 10/40	H01M 10/40	B
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-571564 (P2002-571564)  
 (86) (22) 出願日 平成14年2月27日 (2002.2.27)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月11日 (2003.9.11)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/002066  
 (87) 国際公開番号 W02002/072660  
 (87) 国際公開日 平成14年9月19日 (2002.9.19)  
 (31) 優先権主張番号 101 11 790.6  
 (32) 優先日 平成13年3月12日 (2001.3.12)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 591063187  
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (番地なし)  
 D-51368 Leverkusen, Germany  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄  
 (74) 代理人 100094798  
 弁理士 山崎 利臣  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也  
 (74) 代理人 100114890  
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ  
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規のポリチオフェン分散液

## (57) 【要約】

本発明は、イオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> を含有する分散液または溶液を水不含有有機溶剤または水の欠乏した有機溶剤中で製造する方法において、置換されていてもよいポリチオフェンを含有する水性分散液または水溶液に、水と混合可能な有機溶剤または水と混合可能な溶剤混合物を少なくとも1種添加し、水を完全または部分的に除去し、得られた分散液または溶液を場合により有機溶剤で希釈することを特徴とする、分散液または溶液の製造法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

置換されていてもよいポリチオフェンを含有する分散液または溶液を有機溶剤中で製造する方法において、

a) 水と混合可能な有機溶剤または水と混合可能な溶剤混合物を、置換されていてもよいポリチオフェンを含有する水性分散液または水溶液に添加し、

b) 得られた混合物から水を少なくとも部分的に除去する

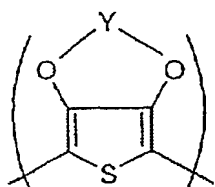
ことを特徴とする、置換されていてもよいポリチオフェンを含有する分散液または溶液を有機溶剤中で製造する方法。

## 【請求項 2】

イオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> を含有する分散液または溶液を有機溶剤中で製造する方法において、

a) 水と混合可能な有機溶剤または水と混合可能な有機溶剤混合物を、イオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> の水性分散液または水溶液に添加し、その際、ポリチオフェン<sup>+</sup> はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式 (I)

## 【化 1】



[式中、

Y は  $-(CH_2)_m - CR^1 R^2 - (CH_2)_n -$  または置換されていてもよい 1, 2-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-シクロアルキレン基を表し、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は互いに無関係に水素、ヒドロキシメチル、置換されていてもよい C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルキル基、または置換されていてもよい C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-アリール基を表し、m、n は同じかまたは異なって 0～3 の整数である]

の繰り返し単位を有し、

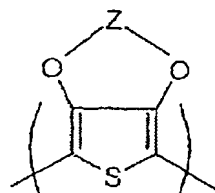
かつその際、

A n<sup>-</sup> は有機ポリ酸のアニオンを表すか、

またはその際、

ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> はポリマーを表し、このポリマーは式 (I I)

## 【化 2】



[式中、

Z は  $-(CH_2)_m - CR^3 R^4 - (CH_2)_n -$  を表し、

R<sup>3</sup> は水素または  $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$  を表し、

R<sup>4</sup> は  $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$  を表し、

m、n は 0～3 の整数を表し、

M<sup>+</sup> はカチオンを表し、

s は 0～10 の整数を表し、

p は 1 ～ 18 の整数を表す]

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフェン環は少なくとも部分的に正の電荷を有しており、

b) 得られた混合物から水を除去する

ことを特徴とする、イオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> を含有する分散液または溶液を有機溶剤中で製造する方法。

【請求項 3】

得られた分散液または溶液を、引き続き工程 b) において、有機溶剤かまたは有機溶剤からなる混合物で希釈する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

工程 a) のために使用される水性分散液または水溶液がイオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> を含有し、その際、ポリチオフェン<sup>+</sup> はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式 (I)

[式中、

Y は  $-(CH_2)_m - CR^1 R^2 (CH_2)_n -$  または 1, 2-シクロヘキシレン基を表し、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は互いに無関係に水素、ヒドロキシメチル、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> - アルキル、フェニルを表し、

m、n は同じかまたは異なって 0 または 1 を表す]

の繰り返し単位を有し、

かつその際、

A n<sup>-</sup> はポリアクリル酸のアニオン、ポリビニルスルホン酸のアニオン、ポリスチレンスルホン酸のアニオン、その混合物、またはベースとなるモノマーもしくはコポリマーと酸不含のモノマーとのコポリマーを表す、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

工程 a) のために使用される水性分散液または水溶液がイオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> を含有し、その際、ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> はポリマーを表し、このポリマーは式 (I)

[式中、

Z は  $-(CH_2)_m - CR^1 R^2 (CH_2)_n -$  を表し、

R<sup>3</sup> は水素を表し、

R<sup>4</sup> は  $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$  を表し、

m、n は 0 ～ 3 の整数を表し、

M<sup>+</sup> はカチオンを表し、

s は 0、1 または 2 を表し、

p は 4 または 5 を表す]

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフェン環は少なくとも部分的に正の電荷を有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

工程 a) のために使用される水性分散液または水溶液がイオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> を含有し、その際、ポリチオフェン<sup>+</sup> はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式 (I)

[式中、

Y は 1, 2-エチレン基を表す]

の繰り返し単位を有し、

かつその際、

A n<sup>-</sup> はポリスチレンスルホン酸のアニオンを表す、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

工程 a) のために使用される水性分散液または水溶液がイオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup>

10

20

30

40

50

$^-$ を含有し、その際、ポリチオフェン $^+ A n^-$ はポリマーを表し、このポリマーは式 (I)

[式中、

Zは $-(CH_2)_m - CR^3 R^4 (CH_2)_n -$ を表し、

$R^3$ は水素を表し、

$R^4$ は $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$ を表し、

mは1を表し、

nは0または1を表し、

$M^+$ はカチオンを表し、

sは0または1を表し、

pは4を表す]

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフェン環は少なくとも部分的に正の電荷を有する、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

エダクトとして、イオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の水性分散液または水溶液を使用し、この水性分散液または水溶液は完全または部分的に無機塩不含である、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

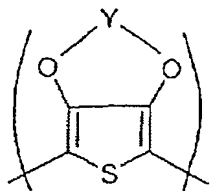
【請求項9】

工程b)における水の除去を蒸留により行う、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】

水の欠乏した有機溶剤または水不含の有機溶剤中の、イオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の分散液または溶液において、ポリチオフェン $^+$ はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式 (I)

【化3】



[式中、

Yは $-(CH_2)_m - CR^1 R^2 (CH_2)_n -$ または置換されていてもよい1, 2- $C_3 - C_8$ -シクロアルキレン基を表し、

$R^1$ および $R^2$ は互いに無関係に水素、ヒドロキシメチル、置換されていてもよい $C_1 - C_{20}$ -アルキル基、または置換されていてもよい $C_6 - C_{14}$ -アリール基を表し、m、nは同じかまたは異なって0~3の整数である]

の繰り返し単位を有し、

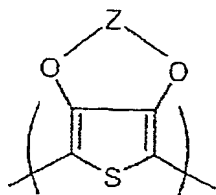
かつその際、

$A n^-$ は有機ポリ酸のアニオンを表すことを特徴とする、イオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の分散液または溶液。

【請求項11】

水の欠乏した有機溶剤または水不含の有機溶剤中の、イオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の分散液または溶液において、ポリチオフェン $^+ A n^-$ はポリマーを表し、このポリマーは式 (II)

## 【化 4】



〔式中、

Z は  $-(CH_2)_m - CR^3 R^4 - (CH_2)_n -$  を表し、  
 $R^3$  は水素または  $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$  を表し、  
 $R^4$  は  $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$  を表し、  
 $m, n$  は 0 ～ 3 の整数を表し、  
 $M^+$  はカチオンを表し、  
 $s$  は 0 ～ 10 の整数を表し、  
 $p$  は 1 ～ 18 の整数を表す]

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフェン環は少なくとも部分的に正の電荷を有していることを特徴とする、イオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の分散液または溶液。

## 【請求項 12】

無機塩含分が、最初にモノマーの酸化重合のために使用された量の 40% 未満である、請求項 10 または 11 記載のイオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の分散液または溶液。

## 【請求項 13】

含水量が 0 ～ 5 質量%である、請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項記載のイオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の分散液または溶液。

## 【請求項 14】

支持体の導電性仕上げ加工法において、請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項記載のイオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の分散液または溶液を使用することを特徴とする、支持体の導電性仕上げ加工法。

## 【請求項 15】

支持体の帯電防止仕上げ加工法において、請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項記載のイオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の分散液または溶液を使用することを特徴とする、支持体の帯電防止仕上げ加工法。

## 【請求項 16】

写真材料の帯電防止仕上げ加工法において、請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項記載のイオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の分散液または溶液を使用することを特徴とする、写真材料の帯電防止仕上げ加工法。

## 【請求項 17】

固体コンデンサ中における固体電解質の製造法において、請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項記載のイオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の分散液または溶液を使用することを特徴とする、固体コンデンサ中における固体電解質の製造法。

## 【請求項 18】

エレクトロルミネセンス装置の製造法において、請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項記載のイオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の分散液または溶液を使用することを特徴とする、エレクトロルミネセンス装置の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、水不含の有機溶剤または水の欠乏した有機溶剤中における、置換されていても

10

20

30

40

50

よいポリチオフェンを含む分散液または溶液の製造および使用に関する。

【0002】

置換チオフェンをベースとする導電性ポリマーは、技術においてより一層使用されており、例えばプリント基板の貫通接続の際(EP-A 553671)、写真のフィルムおよびプラスチック成形体の帯電防止加工の際(EP-A 440957)、または固体電解コンデンサにおける電極のために(EP-A 340512)使用される。この場合、この種の使用のために、有利に、このような $\pi$ -共役ポリマー化合物の分散液が使用される。

【0003】

イオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup>の水性分散液または水溶液は、このような目的のために殊に适当であることが判明し、それというのも、この水性分散液または水溶液は、高い安定性を有するのみならず、卓越した導電性を有する被覆物をもたらすからである。

10

【0004】

このイオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup>は、その正の電荷が分子全体に亘って非局在化している $\pi$ -共役ポリチオフェンと、例えば正の電荷を相殺する有機ポリ酸のアニオンとからなることができる。

【0005】

EP-A 440957の記載によれば、置換3, 4-アルキレンジオキシチオフェンを、酸化剤としてのカリウムペルオキシジスルフェートを用いて、ポリスチレンスルホン酸の存在で酸化重合させる際、イオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup>は水性分散液として生じ、この水性分散液は3, 4-ポリアルキレンジオキシチオフェンと、ポリスチレンスルホン酸のアニオンとからなる。この分散液は上記の目的のために直接使用することができる。

20

【0006】

アルキレン単位において酸基を有する基により置換されている置換3, 4-アルキレンジオキシチオフェンの酸化重合の際にも、イオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup>の分散液または溶液が生じるが、しかしながらこの分散液または溶液において、共役 $\pi$ -系の正の電荷は、同様に分子自体の中に存在する酸アニオンにより相殺される。

【0007】

このような水性分散液または水溶液の製造のための改善された変法は、主に化学酸化に由来する無機酸含分またはその一部分を除去するためにイオン交換体を使用することである(DE-A 19627071)。この脱塩工程により、例えば薄い帯電防止層を製造する際の混濁および不均質性の形成は回避され、高度に透明で澄明な層が生じる。

30

【0008】

しかしながら、水性分散液または水溶液の良好な特性にもかかわらず、有機溶剤の、水との比較において異なる湿潤性および異なる乾燥挙動は、いくつかの適用のために、例えば担持材料上への導電性層の施与のために有利であることが明らかとなった。

【0009】

簡単な乾燥または蒸留により、上記の分散液または溶液から水を除去することにより、有機溶剤を添加することにより容易に再分散できない粉末が生じる。

【0010】

EP-A 203438から、有機溶剤中で分散された、置換チオフェンからなるポリマーは公知である。しかしながらこの刊行物に記載された方法の欠点は、置換2, 5-ジハロゲンチオフェンから、マグネシウムを用いて、ニッケル触媒の存在でポリチオフェンを製造することである。このような反応操作は大規模において実施不可能であり、癌を引き起こし、かつアレルギーであるニッケルの含分により、費用のかかる再処理を事前に行うことなく溶液を使用することは許されない。

40

【0011】

EP-A 253994にも、ポリチオフェンとそこで使用された支持電解質のアニオンとからなるイオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup>の溶液または分散液を有機溶剤中で製造する方法が記載されている。この場合、モノマーのチオフェンの重合は化学酸化によりすでに有機溶剤中で起こる。しかしながらこの方法の場合、所望の生成物は反応溶液から沈殿し、従って

50

例えば透明な被膜の製造のためにはもはや使用不可能である。

【0012】

EP-A 440957の記載によれば、3, 4-ポリ-アルキレンジオキシーチオフェンを含有する分散液は、同様に直接有機溶剤中で製造可能であるが、しかしながらこのような場合、主に化学酸化に由来する無機塩含分が溶液中に残存し、これは被覆物の製造の際に、上記の不所望な効果を招き得る。

【0013】

従って、イオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup>の完全または部分的に脱塩された水性分散液または水溶液の卓越した導電特性および被覆特性と、有機溶剤の多様に可変な湿潤特性および乾燥特性とを結合させる方法を見出すことが求められた。

10

【0014】

さて、置換されていてもよいポリチオフェンを含有する分散液または溶液を有機溶剤中で製造する方法が見出され、この製造方法は、

- 1) 水と混合可能な有機溶剤または水と混合可能な溶剤混合物を、置換されていてもよいポリチオフェンを含有する水性分散液または水溶液に添加し、
- 2) 得られた混合物から水を少なくとも部分的に除去し

かつ

- 3) 場合により有機溶剤で希釈する

ことにより特徴付けられる。

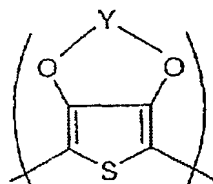
【0015】

この場合、ポリチオフェン<sup>+</sup>はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式(I)

20

【0016】

【化1】



30

[式中、

Yは-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-または置換されていてもよい1, 2-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-シクロアルキレン基を表し、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は互いに無関係に水素、ヒドロキシメチル、置換されていてもよいC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-アルキル基、または置換されていてもよいC<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-アリール基を表し、

m、nは同じかまたは異なって0~3の整数である]

の繰り返し単位を有し、

かつ、

A n<sup>-</sup>は有機ポリ酸のアニオンを表すか、

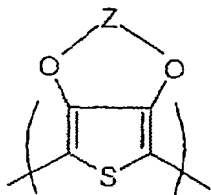
40

または、

ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup>はポリマーを表し、このポリマーは式(II)

【0017】

【化2】



[式中、

Zは $-(CH_2)_m-CR^3R^4-(CH_2)_n-$ を表し、

$R^3$ は水素または $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ を表し、

$R^4$ は $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ を表し、

$M^+$ はカチオンを表し、

sは0～10の整数を表し、

pは1～18の整数を表す]

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフェン環は少なくとも部分的に正の電荷を有するイオン錯体ポリチオフェン $^+A n^-$ を含有する分散液または溶液は、工程1)のために有利である。

【0018】

式(1)および(11)のポリチオフェンは、ポリカチオンの形で存在する。正の電荷は分子全体に亘って非局在化しているため、式中には記載されていない。

【0019】

$M^+$ は式(11)において例えば金属イオン、プロトンおよび置換されていてもよいアンモニウムイオンのみならず、有利に例えばポリチオフェンのカチオン性単位をも表す。同様に、アルカリ金属イオンおよびアンモニウムイオン、並びにプロトンは有利である。

【0020】

この場合、ポリチオフェン $^+$ はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式(1)

[式中、

Yは $-(CH_2)_m-CR^1R^2-(CH_2)_n-$ または1,2-シクロヘキシレン基を表し、

$R^1$ および $R^2$ は互いに無関係に水素、ヒドロキシメチル、 $C_1-C_8$ -アルキル、フェニルを表し、

m、nは同じかまたは異なって0または1を表す]

の繰り返し単位を有し、

かつ、

$A n^-$ はポリアクリル酸のアニオン、ポリビニルスルホン酸のアニオン、ポリスチレンスルホン酸のアニオン、その混合物、またはベースとなるモノマーもしくはコポリマーと酸不含のモノマーとのコポリマーを表すか、

または、ポリチオフェン $^+A n^-$ はポリマーを表し、このポリマーは式(11)

[式中、

Zは $-(CH_2)_m-CR^1R^2-(CH_2)_n-$ を表し、

$R^3$ は水素を表し、

$R^4$ は $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ を表し、

m、nは同じかまたは異なって0～3の整数を表し、

$M^+$ はカチオンを表し、

sは0、1または2を表し、

pは4または5を表す]

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフェン環は少なくとも部分的に正の電荷を有するイオン錯体ポリチオフェン $^+A n^-$ の分散液または溶液は、工程1)のた

10

20

30

40

50



めに殊に有利である。

【0021】

ポリチオフェン<sup>+</sup>はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式 (I)

[式中、

Yは1, 2-エチレン基を表す]

の繰り返し単位を有し、

かつ、

$A n^-$ はポリスチレンスルホン酸のアニオンを表すか、

またはポリチオフェン<sup>+</sup>  $A n^-$ はポリマーを表し、このポリマーは式 (II)

[式中、

Zは $-(CH_2)_m-CR^3R^4-(CH_2)_n-$ を表し、

$R^3$ は水素を表し、

$R^4$ は $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ を表し、

mは0または1を表し、

nは0または1を表し、

$M^+$ はカチオンを表し、

sは0または1を表し、

pは4を表す]

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフェン環は少なくとも部分的に正の電荷を有するイオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup>  $A n^-$ の分散液または溶液は、極めて殊に有利である。

【0022】

第1の工程において、水と混合可能な溶剤または水と混合可能な有機溶剤の添加量は、使用されたイオン錯体の水性分散液または水溶液に対して例えば5~1000質量%であってよい。

【0023】

この場合、適当な溶剤は例えば、これらに対して完全に特許の保護を請求するものではないが、

アミド系溶剤、例えばホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルホルムアミドである。

【0024】

アルコールおよびエーテルは、例えばエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルまたはジオキサンである、

同様に、それ自体で単独で水と混合可能である溶剤と、それ自体では単独で水と混合不可能である溶剤とからなる水溶性溶剤混合物が含まれる。

【0025】

溶剤は、単独で添加されてもよいし、混合物として添加されてもよいし、糖アルコール、例えばソルビットまたはマンニットとの混合物として添加されてもよい。

【0026】

アミド系溶剤、および標準圧力で100℃を上回る沸点を有する溶剤、および水と共沸混合物を形成する水と混合可能な溶剤もしくは水と混合可能な溶剤混合物は有利である。

【0027】

工程2)は、例えば膜処理、例えば限外濾過により、または蒸留により行われてよい。ここでは蒸留は有利であり、例えば0~200℃、有利に20~100℃の温度で実施されてよい。蒸留のための圧力として、標準圧力または低下された圧力が選択されてよい。この場合、0.001ミリバールまでの低下された圧力が有利である。

【0028】

10

20

30

40

50

場合により工程3)が実施されてよい。希釈するために使用された溶剤は、工程1)に記載された溶剤または溶剤混合物であってよい。

【0029】

さらに、例えば以下のものは適当である：

脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ネオペンチルアルコール、

脂肪族ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-*t*-ブチルケトン、

エーテル、例えばテトラヒドロフラン、メチル-*t*-ブチルエーテル、

脂肪族カルボン酸のエステルおよび芳香族カルボン酸のエステル、例えば酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル、グリコールモノメチルエーテルアセテート、フタル酸ブチルエステル、

脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン、デカン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン。

【0030】

溶剤は、希釈のために単独で使用されてもよいし、混合物として使用されてもよい。

【0031】

本発明による方法により、0～20質量%、有利に0～5質量%の含水量を有するイオン錯体の分散液が得られる。

【0032】

分散液中のイオン錯体の含量は、0.01～20質量%、有利に0.2～5質量%であってよい。

【0033】

本発明により製造されたイオン錯体の分散液は、例えば再充電可能なバッテリー、発光ダイオード、センサー、エレクトロクロミックウィンドー、複写機ドラムの被覆物、陰極線管、プラスチックフィルム上の導電性被覆物および帯電防止被覆物、およびプラスチック成形体上の導電性被覆物および帯電防止被覆物、または写真材料上の導電性被覆物および帯電防止被覆物の製造のために使用されることができる。

【0034】

さらに、本発明による分散液または溶液は、データ記録、光学的信号変換、電磁気干渉(EMI)の抑制、およびソーラーエネルギー変換のために使用されることができる。

【0035】

さらに、固体コンデンサ中の固体電解質、エレクトロルミネセンス表示物および例えばタッチスクリーン中の透明電極の製造のために使用されることができる。

【0036】

被覆物の製造は、公知の方法、例えば噴霧、グラビア印刷、オフセット印刷、カーテンコーティング、スピンコーティング、ローラー塗布、刷毛塗りおよび浸漬により行われてよい。

【0037】

本発明により製造された分散液には、場合によりさらに結合剤および/または架橋剤、例えばポリウレタンおよびその分散液、ポリアクリレート、ポリオレフィン分散液およびエポキシシラン、例えば3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシランが添加されてよい。

【0038】

被覆物の引掻抵抗性を高めるために、本発明による分散液に、さらに例えばテトラエトキシシランをベースとするシラン水解物が添加されてもよい(特にEP-A 825219参照)。

【実施例】

【0039】

10

20

30

40

50

## 実施例 1

イオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> の水性分散液の製造

遊離ポリスチレンスルホン酸 (Mn 約 40000) 20 g、カリウムペルオキシジスルフェート 21.4 g および硫酸鉄 (III) 50 mg を、攪拌しながら水 2000 ml 中に装入した。攪拌しながら、3, 4-エチレンジオキシチオフェン 8.0 g を添加した。溶液を室温で 24 時間攪拌した。次いで、アニオン交換体 (市販品 Bayer AG Lewatit MP 62) 100 g およびカチオン交換体 (市販品 Bayer AG Lewatit S 100) 100 g (双方とも水で湿潤されたもの) を添加し、8 時間攪拌した。

【0040】

イオン交換体を濾過により除去した。約 1.2 質量% の固体含量を有するすぐに使用可能な溶液が得られた。

【0041】

## 実施例 2

攪拌機および内部温度計を備えた 500 ml の 3 つ口フラスコ中に、実施例 1 により製造した溶液 100 g を装入した。ジメチルアセトアミド 200 g を攪拌しながら 15 分間で添加し、引き続き、水とジメチルアセトアミドとの混合物 122 g を、40℃ で 18 ミリバールの圧力で留去した。

【0042】

この溶液は 3.9% の含水量 (Karl Fischer により測定されたもの)、および 0.8% の固体含量 (140℃ で 12 時間乾燥させることにより測定されたもの) を有していた。

【0043】

被覆物を製造するために、この溶液各 10 g を表に記載された量のエタノールで希釈した。引き続き、この溶液を、スパイラルドクターブレードを用いて 24 μm の湿潤被膜厚でポリエステルフィルム上に施与し、60℃ で 15 分間乾燥させ、表面抵抗を測定した。

【0044】

測定値は表に記載されている。全ての場合において、導電性で透明で澄明な被覆物が得られた。

【0045】

【表 1】

試験番号	エタノール[g]	表面抵抗 [Ω/ ]
1	5	4200
2	10	68*10 <sup>3</sup>
3	50	895*10 <sup>3</sup>
4	100	3,6*10 <sup>7</sup>

【0046】

## 実施例 3

攪拌機および内部温度計を備えた 500 ml の 3 つ口フラスコ中に、実施例 1 により製造した溶液 70 g を装入した。N-メチルピロリドン 130 g を攪拌しながら 10 分間で添加し、引き続き、水と N-メチルピロリドンとの混合物 67 g を、20℃ で 8 ミリバールの圧力で留去した。

【0047】

被覆物を製造するために、この溶液を、スパイラルドクターブレードを用いて 24 μm の湿潤被膜厚でポリエステルフィルム上に施与し、40℃ または 100℃ で 12 時間乾燥させ、表面抵抗を測定した。測定値は表に記載されている。双方の場合において、導電性で透明で澄明な被覆物が得られた。

【 0 0 4 8 】

【 表 2 】

試験番号	乾燥温度 [°C]	表面抵抗 [ $\Omega$ / ]
1	40	$1,8 \cdot 10^3$
2	100	$7,8 \cdot 10^3$

## 【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/072660 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 61/12,  
H01B 1/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/JP02/02066

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Februar 2002 (27.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 11 790.6 12. März 2001 (12.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER AKTIENGESellschaft (DE/DE);  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/A anmelder (nur für US): JONAS, Friedrich  
(DE/DE); Krugersleben 15, 52066 Aachen (DE); KIRCH-  
MEYER, Stephan (DE/DE); Ernst-Ludwig-Kirchner-Str.  
45, 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGES-  
ellschaft; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GR, GU,  
GM, HN, HU, ID, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, SM, SN, SR, ST, SV,  
SZ, TD, TH, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Paten (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
europäisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Paten (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechnung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GR, GU, GM, HN,  
HU, ID, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,  
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, SM, SN, SR, ST, SV, SZ, TD, TH, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW),  
ARIPO-Paten (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), europäisches Patent (AM, AT, BE,  
BG, BR, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL,  
PT, SE, TR), OAPI-Paten (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GU, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Jaressie verwiesen.

(54) Title: NOVBI, POLYTHIOPHEN- DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: NOVBI POLYTHIOPHEN- DISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing dispersions or solutions that contain polythiophene\*An' in com-  
plexes in organic solvents that are water-free or low in water. The invention is characterized in that at least one water-miscible organic  
solvent or water-miscible solvent mixture is added to an aqueous dispersion or solution that contains optionally substituted poly-  
thiophenes. The water is completely or partially removed and the resulting dispersion or solution is optionally diluted with organic  
solvents.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Dispersionen oder Lösungen, enthaltend Ionenkomplexe Polythiophen\*An',  
in wasserfreien oder wasserarmen organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass einer wässrigen Dispersion oder Lö-  
sung enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene mindestens ein wasser-mischbares organisches Lösungsmittel oder ein  
wasser-mischbares Lösungsmittelgemisch zugegeben wird, das Wasser ganz oder teilweise entfernt wird und die resultierende Disper-  
sion oder Lösung gegebenenfalls mit organischen Lösungsmitteln verdünnt wird.

WO 02/072660 A1

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

Neue Polythiophen-Dispersionen

5 Die Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung von Dispersionen oder Lösungen, enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene in wasserfreien oder wasserarmen organischen Lösungsmitteln.

10 Leitfähige Polymere auf der Basis von substituierten Thiophenen finden in der Technik zunehmend Verwendung beispielsweise bei der Durchkontaktierung von Leiterplatten (EP-A 553671), der Antistatikausrüstung photographischer Filme und Kunststoff-Formteilen (EP-A 440957) oder für Elektroden in Feststoffelektrolyt-Kondensatoren (EP-A 340512). Für derartige Verwendungen werden dabei bevorzugt Dis-

15 Wässrige Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> haben sich für solche Zwecke als besonders geeignet erwiesen, weil sie sowohl eine hohe Stabilität besitzen als auch zu Beschichtungen mit einer ausgezeichneten Leitfähigkeit führen.

20 Diese Ionenkomplexe Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> können bestehen aus  $\pi$ -konjugierten Polythiophenen, deren positive Ladungen über das gesamte Molekül delokalisiert sind und Anionen von zum Beispiel organischen Polysäuren, die diese positiven Ladungen ausgleichen.

25 Bei der oxidativen Polymerisation von substituierten 3,4-Alkylendioxy-thiophenen mit Kaliumperoxodisulfat als Oxidationsmittel in Gegenwart von Polystyrolsulfonsäure fallen gemäß EP-A 440957 Ionenkomplexe Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> als wässrige Dispersionen an, die aus 3,4-Poly-alkylendioxy-thiophenen und Anionen der Polystyrolsulfonsäure bestehen. Diese Dispersionen können direkt für oben genannte  
30 Zwecke eingesetzt werden.

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 2 -

Auch bei der oxidativen Polymerisation von substituierten 3,4-Alkylendioxy-thiophenen, die in der Alkyleneinheit durch Säuregruppen tragende Reste substituiert sind, entstehen Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup>, in denen jedoch die positiven Ladungen des konjugierten  $\pi$ -Systems durch die ebenfalls im Molekül selbst vorhandenen Säureanionen ausgeglichen werden.

Eine verbesserte Variante für die Herstellung solcher wässrigen Dispersionen oder Lösungen stellt der Einsatz von Ionenaustauschern zur Entfernung des anorganischen Salzgehalts oder eines Teils davon, der überwiegend aus der chemischen Oxidation stammt, dar (DE-A 19 627 071). Durch diesen Entsalzungsschritt wird die Bildung von Trübungen und Inhomogenitäten beispielsweise bei der Herstellung von dünnen Antistatikschriften vermieden und es entstehen hochtransparente, klare Schichten.

Es hat sich jedoch herausgestellt, dass trotz der guten Eigenschaften wässriger Dispersionen oder Lösungen für einige Anwendungen die im Vergleich zu Wasser unterschiedliche Benetzungsfähigkeit und das differenzierte Trocknungsverhalten organischer Lösungsmittel von Vorteil beispielsweise für das Aufbringen leitfähiger Schichten auf das Trägermaterial ist.

Die einfache Trocknung oder destillative Entfernung des Wassers aus oben genannten Dispersionen oder Lösungen führt zu Pulvern, die durch Zusatz organischer Lösungsmittel nicht auf einfache Weise redispersiert werden können.

Aus EP-A 203 438 sind in organischen Lösungsmitteln dispergierte, Polymere aus substituierten Thiophenen bekannt. Der Nachteil des dort beschriebenen Verfahrens ist jedoch die Herstellung der Polythiophene aus substituierten 2,5-Dihalogenothiophenen mit Hilfe von Magnesium in Gegenwart eines Nickelkatalysators. Eine solche Reaktionsführung ist in größerem Maßstab nicht praktikabel und der Gehalt an krebserzeugendem und allergenem Nickel verbietet die Verwendung der Lösung ohne vorherige aufwändige Aufarbeitungsschritte.

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 3 -

Auch in EP-A 253 994 ist eine Herstellungsmethode für Lösungen oder Dispersionen von Ionenkomplexen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup>, bestehend aus Polythiophenen und Anionen der dort verwendeten Leitsalze, in organischen Lösungsmitteln beschrieben. In diesen Fällen findet die Polymerisation der monomeren Thiophene durch chemische Oxidation bereits im organischen Lösungsmittel statt. Bei diesem Verfahren fällt das gewünschte Produkt jedoch aus der Reaktionslösung aus und ist daher beispielsweise für die Herstellung transparenter Filme nicht mehr verwendbar.

3,4-Poly-alkylendioxy-thiophene enthaltende Dispersionen können gemäß EP-A 440 957 ebenfalls direkt in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden, allerdings verbleibt in solchen Fällen der anorganische Salzgehalt, der überwiegend aus der chemischen Oxidation stammt, in Lösung, was zu oben genannten unerwünschten Effekten bei der Herstellung von Beschichtungen führen kann.

Es bestand daher das Bedürfnis einen Weg zu finden, die hervorragenden Leitfähigkeits- und Beschichtungseigenschaften der ganz oder teilweise entsalzten, wässrigen Dispersionen oder Lösungen der Ionenkomplexe Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> mit den vielfältig variablen Benetzungs- und Trocknungseigenschaften organischer Lösungsmittel zu verknüpfen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen oder Lösungen, enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene in organischen Lösungsmitteln gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- 1) ein mit Wasser mischbares, organisches Lösungsmittel oder ein mit Wasser mischbares Lösungsmittelgemisch einer wässrigen Dispersion oder Lösung enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene zugegeben und
- 2) das Wasser wenigstens zum Teil aus den resultierenden Mischungen entfernt und



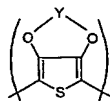
WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 4 -

3) gegebenenfalls mit organischen Lösungsmitteln verdünnt wird.

Für Schritt 1) sind dabei Dispersionen oder Lösungen, enthaltend Ionenkomplexe Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> bevorzugt, wobei Polythiophen<sup>+</sup> für Polymere steht, welche  
 5 wenigstens zum Teil positiv geladene wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten,



10 in der

Y  $-(CH_2)_m-CR^1R^2-(CH_2)_n-$  oder einen gegebenenfalls substituierten 1,2-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylenrest bedeutet und

15 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxymethyl, einen gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylrest stehen,

und

20

m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3 sind

und wobei

25 An<sup>-</sup> für ein Anion einer organischen Polysäure steht,

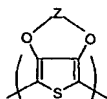
oder wobei

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 5 -

Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten,



5

in der wenigstens teilweise die Thiophenringe eine positive Ladung tragen und

in der

- 10 Z  $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$   
 R<sup>3</sup> Wasserstoff oder  $-(CH_2)_4-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$   
 R<sup>4</sup>  $-(CH_2)_4-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$   
 M<sup>+</sup> ein Kation  
 s eine ganze Zahl von 0 bis 10  
 15 p eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeuten.

Die Polythiophene der Formeln (I) und (II) liegen in polykationischer Form vor. Die positiven Ladungen sind über das gesamte Molekül delokalisiert und sind deshalb in den Formeln nicht wiedergegeben.

20

M<sup>+</sup> kann in Formel (II) nicht nur beispielsweise für Metallionen, Protonen und gegebenenfalls substituierte Ammoniumionen stehen, sondern bevorzugt beispielsweise auch für eine kationische Einheit des Polythiophens. Ebenfalls bevorzugt sind Alkalimetallionen und Ammoniumionen sowie Protonen.

25

Für Schritt 1) sind dabei Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> besonders bevorzugt, wobei Polythiophen<sup>+</sup> für Polymere steht, welche

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 6 -

wenigstens zum Teil positiv geladene wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten, in der

Y für  $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$  oder einen 1,2-Cyclohexylen-Rest steht

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxymethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Phenyl,

m, n gleich oder verschieden 0 oder 1 bedeutet,

und wobei

An<sup>-</sup> für Anionen von Polyacrylsäuren, Polyvinylsulfonsäuren, Polystyrolsulfonsäuren, Mischungen davon oder Copolymerisaten der zugrundeliegenden Monomeren oder Copolymerisaten mit säurefreien Monomeren steht,

oder wobei Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der

Z  $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ ,

R<sup>3</sup> Wasserstoff

R<sup>4</sup>  $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$

m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3

M<sup>+</sup> ein Kation

s 0, 1 oder 2

p 4 oder 5 bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt sind Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup>, wobei Polythiophen<sup>+</sup> für Polymere steht, welche wenigstens zum Teil positiv geladene, wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten, in der

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 7 -

Y für einen 1,2-Ethylen-Rest,

und wobei

5

An<sup>-</sup> für Anionen von Polystyrolsulfonsäuren stehen,

oder in denen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der

10

Z  $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$ ,

R<sup>3</sup> Wasserstoff

R<sup>4</sup>  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3M^+$

15

m 0 oder 1

n 0 oder 1

M<sup>+</sup> ein Kation

s 0 oder 1 und

p 4

20

bedeuten.

In diesem ersten Schritt kann die zugesetzte Menge des wassermischbaren Lösungsmittels oder des wassermischbaren organischen Lösungsmittelgemisches zum Beispiel zwischen 5 und 1000 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte wässrige Dispersion oder Lösungen des Ionenkomplexes betragen.

25

Geeignete Lösungsmittel sind dabei beispielsweise und ohne Anspruch auf Vollständigkeit:

30

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 8 -

Amidische Lösungsmittel wie beispielsweise Formamid, N-Methylacetamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam, N-Methylformamid.

5 Alkohole und Ether wie zum Beispiel Ethylenglycol, Glycerin, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonobutylether oder Dioxan.

10 Wasserlösliche Lösungsmittelgemische, die aus für sich allein wassermischbaren Lösungsmitteln und für sich allein nicht wassermischbaren Lösungsmitteln bestehen, sind ebenfalls umfasst.

Die Lösungsmittel können einzeln oder als Gemisch oder einzeln oder als Gemisch zusammen mit Zuckeralkoholen wie zum Beispiel Sorbit oder Mannit zugesetzt werden.

15 Bevorzugt sind amidische Lösungsmittel und Lösungsmittel, die einen Siedepunkt von über 100°C bei Normaldruck besitzen und wassermischbare Lösungsmittel oder wassermischbare Lösungsmittelgemische, die mit Wasser ein Azeotrop bilden.

20 Schritt 2) kann beispielsweise durch Membranverfahren wie zum Beispiel die Ultrafiltration oder durch Destillation erfolgen. Die Destillation ist hierbei bevorzugt und kann zum Beispiel bei einer Temperatur von 0 bis 200°C, bevorzugt bei 20 bis 100°C durchgeführt werden. Als Druck für die Destillation kann Normaldruck oder verminderter Druck gewählt werden. Verminderter Druck bis hinab zu 0,001 mbar ist dabei  
25 bevorzugt.

Gegebenenfalls kann Schritt 3) durchgeführt werden. Die zur Verdünnung eingesetzten Lösungsmittel können die in Schritt 1) beschriebenen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische sein.

30 Darüber hinaus sind beispielsweise geeignet:

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 9 -

- Aliphatische Alkohole wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert-Butanol, Amylalkohol, iso-Amylalkohol, Neopentylalkohol,
- 5 aliphatische Ketone wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Methyl-tert.-butylketon,
- Ether wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Methyl-tert.-butylether,
- 10 Ester aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren wie zum Beispiel Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Glycolmonomethyletheracetat, Phthalsäurebutylester,
- aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan, Octan, iso-Octan, Decan, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol.
- 15 Die Lösungsmittel können allein oder als Gemisch zur Verdünnung eingesetzt werden.
- Auf erfindungsgemäße Weise werden Dispersionen von Ionenkomplexen erhalten,
- 20 die einen Wassergehalt von 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0 und 5 Gew.-% aufweisen.
- Der Gehalt der Ionenkomplexe in den Dispersionen kann zwischen 0,01 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 5 Gew.-% betragen.
- 25 Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen von Ionenkomplexen können zum Beispiel verwendet werden für die Herstellung von wiederaufladbaren Batterien, lichtemittierenden Dioden, Sensoren, elektrochromen Scheiben, Beschichtungen von Kopiertrumpeln, Kathodenstrahlröhren, elektrisch leitfähigen und antistatischen
- 30 Beschichtungen auf Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen oder auf photographischen Materialien.

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 10 -

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Dispersionen oder Lösungen zur Datenspeicherung, optischen Signalumwandlung, Unterdrückung elektromagnetischer Störungen (EMI) und Sonnenenergieumwandlung verwendet werden.

5

Darüberhinaus beispielsweise für die Herstellung von Feststoffelektrolyten in Feststoffkondensatoren, von Elektrolumineszenzanzeigen und von transparenten Elektroden zum Beispiel in Touch Screens.

10

Die Herstellung von Beschichtungen kann nach bekannten Verfahren wie beispielsweise Sprühen, Tiefdruck, Offsetdruck, Vorhanggießen, Aufschleudern (spin-coating), Auftrag über Antragswalzen, Streichen und Tauchen erfolgen.

15

Den erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen können gegebenenfalls weiterhin Bindemittel und/oder Vernetzer wie zum Beispiel Polyurethane oder deren Dispersionen, Polyacrylate, Polyolefindispersionen und Epoxisilane, wie beispielsweise 3-Glycidoxypentyl-trialkoxysilane, zugesetzt werden.

20

Zur Erhöhung der Kratzfestigkeit von Beschichtungen können den erfindungsgemäßen Dispersionen darüber hinaus Silanhydrolysate zum Beispiel auf der Basis von Tetraethoxysilan zugesetzt werden (siehe u.a. EP-A 825 219).

BeispieleBeispiel 1

- 5 Herstellung einer wässrigen Suspension eines Ionenkomplexes Polythiopen<sup>+</sup>An<sup>-</sup>

20 g freie Polystyrolsulfonsäure (Mn ca. 40 000), 21,4 g Kaliumperoxodisulfat und 50 mg Eisen(III)-sulfat wurden unter Rühren in 2 000 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden 8,0 g 3,4-Ethylendioxythiophen zugegeben. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 g Anionenaustauscher (Handelsprodukt Bayer AG Lewatit MP 62) und 100 g Kationenaustauscher (Handelsprodukt Bayer AG Lewatit S 100), beide wasserfeucht, zugegeben und 8 Stunden gerührt.

- 15 Die Ionenaustauscher wurden durch Filtration entfernt. Es wurde eine gebrauchsfertige Lösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 1,2 Gew.-% erhalten.

Beispiel 2

- 20 In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Innenthermometer wurden 100 g der nach Beispiel 1 hergestellten Lösung vorgelegt. Unter Rühren wurden in 15 Minuten 200 g Dimethylacetamid zugegeben und anschließend bei 40°C und 18 mbar Druck 122 g eines Gemisches von Wasser und Dimethylacetamid abdestilliert.

- 25 Die Lösung hatte einen Wassergehalt von 3,9 % (bestimmt nach Karl Fischer) und einen Feststoffgehalt von 0,8 % (bestimmt durch 12-stündige Trocknung bei 140°C).

- Zur Herstellung von Beschichtungen wurden je 10 g der Lösung mit den in der Tabelle angegebenen Mengen Ethanol verdünnt. Anschließend wurden die Lösungen mit einem Spiralraket in einer Nassfilmdicke von 24 µm auf Polyesterfolien aufgetragen und 15 Minuten bei 60°C getrocknet und die Oberflächenwiderstände bestimmt.
- 30



Die gemessenen Werte sind in der Tabelle zusammengefasst. In allen Fällen wurden leitfähige, transparente, klare Beschichtungen erhalten.

Versuch-Nr.	Ethanol [g]	Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ]
1	5	4200
2	10	$68 \cdot 10^3$
3	50	$895 \cdot 10^3$
4	100	$3,6 \cdot 10^7$

### 5 Beispiel 3

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Innenthermometer wurden 70 g der nach Beispiel 1 hergestellten Lösung vorgelegt. Unter Rühren wurden in 10 Minuten 130 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und anschließend bei 20°C und 8 mbar Druck 67 g eines Gemisches von Wasser und N-Methylpyrrolidon abdestilliert.

Zur Herstellung von Beschichtungen wurde die Lösung mit einem Spiralrakel in einer Nassfilmdicke von 24  $\mu\text{m}$  auf Polyesterfolien aufgerakelt und 12 h bei 40 bzw. 100°C getrocknet und die Oberflächenwiderstände bestimmt. Die gemessenen Werte sind in der Tabelle zusammengefasst. In beiden Fällen wurden leitfähige, transparente, klare Beschichtungen erhalten.

Versuch-Nr.	Trockentemperatur [°C]	Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\square$ ]
1	40	$1,8 \cdot 10^5$
2	100	$7,8 \cdot 10^5$

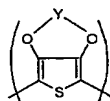
WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 13 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen oder Lösungen, enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene in organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5
- a) ein mit Wasser mischbares, organisches Lösungsmittel oder ein mit Wasser mischbares Lösungsmittelgemisch einer wässrigen Dispersion oder Lösung enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene zugegeben und
- 10
- b) das Wasser wenigstens zum Teil aus den resultierenden Mischungen entfernt wird.
- 15
2. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen oder Lösungen, enthaltend Ionenkomplexe Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup>, in organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass
- a) ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittelgemisch einer wässrigen Dispersion oder Lösung von Ionenkomplexen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> zugegeben wird, wobei Polythiophen<sup>+</sup> für Polymere steht, welche wenigstens zum Teil positiv geladene wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten,
- 20
- 25



in der

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 14 -

Y  $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$  oder einen gegebenenfalls substituierten 1,2-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylenrest bedeutet und

5 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxymethyl, einen gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylrest stehen,

und

10

m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3 sind

und wobei

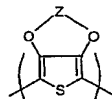
15

An<sup>-</sup> für ein Anion einer organischen Polysäure steht,

oder wobei

20

Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen



25

und in der

Z  $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$ ,

R<sup>3</sup> Wasserstoff oder  $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_y-SO_3M^+$

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 15 -

$$R^s \quad -(CH_2)_n-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$$
 $m, n$  eine ganze Zahl von 0 bis 3

 $M^+$  ein Kation

 $s$  eine ganze Zahl von 0 bis 10

5  $p$  eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeuten  
und

b) Wasser aus den resultierenden Mischungen entfernt wird.

10 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene Dispersion oder Lösung anschließend an Schritt b) mit einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischen Lösungsmitteln verdünnt wird.

15 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für Schritt a) eingesetzten, wässrigen Dispersionen oder Lösungen Ionenkomplexe  $\text{Polythiophen}^+ \text{An}^-$  enthalten, wobei  $\text{Polythiophen}^+$  für Polymere steht, die wenigstens zum Teil positiv geladene, wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten, in der

20  $Y$  für  $-(CH_2)_m-CR^1R^2-(CH_2)_n-$  oder einen 1,2-Cyclohexylen-Rest und

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxymethyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Phenyl stehen und,

25  $m, n$  gleich oder verschieden für 0 oder 1 stehen

und wobei

30  $\text{An}^-$  für Anionen von Polyacrylsäuren, Polyvinylsulfonsäuren, Polystyrolsulfonsäuren, Mischungen davon oder Copolymerisaten der zugrunde-

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 16 -

liegenden Monomeren oder Copolymerisaten mit säurefreien Monomeren steht.

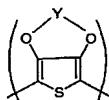
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für Schritt a) eingesetzten, wässrigen Dispersionen oder Lösungen Ionenkomplexe Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> enthalten, wobei Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der
- 10 Z  $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$   
R<sup>1</sup> Wasserstoff  
R<sup>2</sup>  $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-SO_3^+M^+$   
m, n eine ganze Zahl von 0 bis 3  
M<sup>+</sup> ein Kation
- 15 s 0, 1 oder 2  
p 4 oder 5 bedeuten.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für Schritt a) eingesetzten, wässrigen Dispersionen oder Lösungen Ionenkomplexe Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> enthalten, wobei Polythiophen<sup>+</sup> für Polymere steht, die wenigstens zum Teil positiv geladene, wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten,
- 20 in der
- 25 Y für einen 1,2-Ethylen-Rest steht,
- und wobei
- 30 An<sup>-</sup> für Anionen von Polystyrolsulfonsäuren steht.

WQ 02/072660

PCT/EP02/02066

- 17 -

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für Schritt a) eingesetzten, wässrigen Dispersionen oder Lösungen Ionenkomplexe Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> enthalten, wobei Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der
- 5
- Z  $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$ ,  
 R<sup>3</sup> Wasserstoff  
 R<sup>4</sup>  $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$
- 10 m 1  
 n 0 oder 1  
 M<sup>+</sup> ein Kation  
 s 0 oder 1  
 p 4 bedeuten.
- 15
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Edukt wässrige Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> verwendet werden, die ganz oder teilweise vom anorganischen Salzgehalt befreit wurden.
- 20
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung des Wassers in Schritt b) durch Destillation erfolgt.
- 25
10. Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup>, wobei Polythiophen<sup>+</sup> für Polymere steht, die wenigstens zum Teil positiv geladene wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten,



WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 18 -

in der

Y  $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$  oder einen gegebenenfalls substituierten 1,2-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylenrest bedeutet und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxymethyl, einen gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylrest stehen,

und

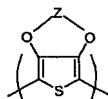
m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3 sind

und wobei

An<sup>-</sup> für Anionen organischer Polysäuren steht,

in wasserarmen oder wasserfreien organischen Lösungsmitteln.

11. Dispersionen oder Lösungen Ionenkomplexen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup>, wobei Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der



Z  $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$

WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 19 -

$R^3$  Wasserstoff oder  $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$

$R^4$   $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$

m, n eine ganze Zahl von 0 bis 3

$M^+$  ein Kation

5 s eine ganze Zahl von 0 bis 10

p eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeuten,

in wässrigen oder wasserfreien organischen Lösungsmitteln.

- 10 12. Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen $^+An^-$  nach den Ansprüchen 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische Salzgehalt weniger als 40 % der Menge beträgt, die ursprünglich für die oxidative Polymerisation der Monomere eingesetzt wurde.
- 15 13. Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen $^+An^-$  nach den Ansprüchen 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt zwischen 0 und 5 Gew.-% beträgt.
- 20 14. Verfahren zur Leitfähigkeitsausrüstung von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen $^+An^-$  gemäß den Ansprüchen 10 bis 13 einsetzt.
- 25 15. Verfahren zur Antistatik-Ausrüstung von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen $^+An^-$  gemäß den Ansprüchen 10 bis 13 einsetzt.
16. Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von fotografischem Material, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen $^+An^-$  gemäß den Ansprüchen 10 bis 13 einsetzt.

30



WO 02/072660

PCT/EP02/02066

- 20 -

- 17.. Verfahren zur Herstellung von Feststoffelektrolyten in Feststoffkondensatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> gemäß den Ansprüchen 10 bis 13 einsetzt.
- 5 18. Verfahren zur Herstellung von elektrolumineszierenden Anordnungen, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen<sup>+</sup>An<sup>-</sup> gemäß den Ansprüchen 10 bis 13 einsetzt.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/02066
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G61/12 H01B1/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Mandatory documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 440 957 A (BAYER AG) 14 August 1991 (1991-08-14) cited in the application page 2, line 33 - page 3, line 18; examples 4,5	1-10, 14-16
Y	EP 0 340 512 A (BAYER AG) 8 November 1989 (1989-11-08) cited in the application page 2, line 22 - line 34 page 3, line 11 - line 20; example 1	10,12
Y	WO 98 01909 A (QUINTENS DIRK ; WEHRMANN ROLF (DE); BAYER AG (DE); JONAS FRIEDRICH) 15 January 1998 (1998-01-15) page 4, line 1 - page 7, line 18; example 1 -/-	1-10,12, 14-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may show doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be carried out or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" documents members of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 July 2002		Date of mailing of the international search report 07/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5011, Patentstr. 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 000 nl Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Marsitzky, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 02/02066

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 081 548 A (EASTMAN KODAK CO) 7 March 2001 (2001-03-07) page 7, line 46 - page 8, line 16; claims 1-3, 7-9; example 1	10, 12, 14-16
E	WO 02 42352 A (GEHRMANN DIETRICH ; WESSLING BERNHARD (DE); BAYER AG (DE); KIRCHMEY) 30 May 2002 (2002-05-30) page 6, line 18 - page 8, line 30 page 11, line 19 - line 31	1-16
P, X	WO 02 00759 A (AGFA GEVAERT) 3 January 2002 (2002-01-03) page 7, line 32 - line 36 page 18, line 11 - line 24	1-4, 6, 8, 10, 12-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of standard form) (July 1999)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

 International Application No.  
**PCT/EP 02/02066**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0440957 A	14-08-1991	DE 4100202 A1	14-08-1991
		DE 59010247 D1	02-05-1996
		EP 0440957 A2	14-08-1991
		JP 2636968 B2	06-08-1997
		JP 7090060 A	04-04-1995
		US 5300575 A	05-04-1994
EP 0340512 A	08-11-1989	DE 3814730 A1	09-11-1989
		AT 96245 T	15-11-1993
		DE 58905934 D1	25-11-1993
		EP 0340512 A2	08-11-1989
		JP 2015611 A	19-01-1990
		JP 3040113 B2	08-05-2000
WO 9801909 A	15-01-1998	US 4910645 A	20-03-1990
		DE 19627071 A1	08-01-1998
		AU 3539697 A	02-02-1998
		CA 2259563 A1	15-01-1998
		WO 9801909 A1	15-01-1998
		EP 0909464 A1	21-04-1999
EP 1081548 A	07-03-2001	JP 2000514590 T	31-10-2000
		TW 381407 B	01-02-2000
		US 6376105 B1	23-04-2002
		EP 1081548 A1	07-03-2001
WO 0242352 A	30-05-2002	DE 10058118 A1	29-05-2002
		WO 0242352 A2	30-05-2002
WO 0200759 A	03-01-2002	AU 6908401 A	08-01-2002
		WO 0200759 A1	03-01-2002
		US 2002016440 A1	07-02-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Abkürzungen PCT/EP 02/02066
A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 COB661/12 HO1B1/12		
Nach der Internationalen Patentsklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestgröße (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 COB6 HO1B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestgröße gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anz. Nr.
Y	EP 0 440 957 A (BAYER AG) 14. August 1991 (1991-08-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 33 - Seite 3, Zeile 18; Beispiele 4,5	1-10, 14-16
Y	EP 0 340 512 A (BAYER AG) 8. November 1989 (1989-11-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 22 - Zeile 34 Seite 3, Zeile 11 - Zeile 20; Beispiel 1	10,12
Y	WO 98 01909 A (QUINTENS DIRK ;WEHRMANN ROLF (DE); BAYER AG (DE); JONAS FRIEDRICH) 15. Januar 1998 (1998-01-15) Seite 4, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 18; Beispiel 1	1-10,12, 14-16
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" eines Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die gegnrt ist, einen Prioritätsanspruch zweifeln zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung befragt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eingetragt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine öffentliche Offenbarung einer Erfindung, eine Auslegung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem besprochenen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
"T" Systemische Veröffentlichung, die sich dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angeht "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschusses der internationalen Recherche		Abschussdatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juli 2002		07/08/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. Box 5018 Patentweg 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2000, Tx. 51 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3010		Bevollmächtigter Beauftragter Marsitzky, D

Formblatt PCT/ISA/210 (Rev. 2) Juli 1992

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen  
PCT/EP 02/02066

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Ver. Anspr. Nr.
X	EP 1 081 548 A (EASTMAN KODAK CO) 7. März 2001 (2001-03-07) Seite 7, Zeile 46 - Seite 8, Zeile 16; Ansprüche 1-3, 7-9; Beispiel 1	10, 12, 14-16
E	WO 02 42352 A (GEHRMANN DIETRICH ; WESSLING BERNHARD (DE); BAYER AG (DE); KIRCHMEY) 30. Mai 2002 (2002-05-30) Seite 6, Zeile 18 - Seite 8, Zeile 30 Seite 11, Zeile 19 - Zeile 31	1-16
P, X	WO 02 00759 A (AGFA GEVAERT) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Seite 7, Zeile 32 - Zeile 36 Seite 18, Zeile 11 - Zeile 24	1-4, 6, 8, 10, 12-16

Formblatt PCT/ISA210 (Fortsetzung von Blatt 1) (Jahr 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Internationales Altskizzen PCT/EP 02/02066	
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören					
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0440957	A	14-08-1991	DE 4100202 A1		14-08-1991
			DE 59010247 D1		02-05-1996
			EP 0440957 A2		14-08-1991
			JP 2636968 B2		06-08-1997
			JP 7090060 A		04-04-1995
			US 5300575 A		05-04-1994
EP 0340512	A	08-11-1989	DE 3814730 A1		09-11-1989
			AT 96245 T		15-11-1993
			DE 58905934 D1		25-11-1993
			EP 0340512 A2		08-11-1989
			JP 2015611 A		19-01-1990
			JP 3040113 B2		08-05-2000
			US 4910645 A		20-03-1990
WO 9801909	A	15-01-1998	DE 19627071 A1		08-01-1998
			AU 3539697 A		02-02-1998
			CA 2259563 A1		15-01-1998
			WO 9801909 A1		15-01-1998
			EP 0909464 A1		21-04-1999
			JP 2000514590 T		31-10-2000
			TW 381407 B		01-02-2000
			US 6376105 B1		23-04-2002
EP 1081548	A	07-03-2001	EP 1081548 A1		07-03-2001
WO 0242352	A	30-05-2002	DE 10058118 A1		29-05-2002
			WO 0242352 A2		30-05-2002
WO 0200759	A	03-01-2002	AU 6908401 A		08-01-2002
			WO 0200759 A1		03-01-2002
			US 2002016440 A1		07-02-2002

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung Patentfamilien) Seite 1 (1000)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

C 0 8 L 65:00

F I

C 0 8 L 65:00

テーマコード (参考)

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72) 発明者 フリードリヒ ヨナス

ドイツ連邦共和国 アーヘン クルーゲノーフェン 1 5

(72) 発明者 シュテファン キルヒマイヤー

ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン エルンストールルートヴィヒークルヒナーシュトラッセ  
4 5

F ターム (参考) 3K007 AB18 DB03 FA01

4F070 AA58 CA16 CB01

5H029 AJ02 AK01 AL01 AM16 CJ14 HJ01 HJ02 HJ11



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2004-532298(P2004-532298A)

【公表日】平成16年10月21日(2004.10.21)

【年通号数】公開・登録公報2004-041

【出願番号】特願2002-571564(P2002-571564)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 J 3/09

H 0 1 G 9/032

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/14

// H 0 1 M 10/40

C 0 8 L 65:00

【F I】

C 0 8 J 3/09 C E Z

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/14 A

H 0 1 G 9/02 3 2 1

H 0 1 M 10/40 B

C 0 8 L 65:00

【手続補正書】

【提出日】平成16年11月24日(2004.11.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

置換されていてもよいポリチオフェンを含有する分散液または溶液を有機溶剤中で製造する方法において、

a) 水と混合可能な有機溶剤または水と混合可能な溶剤混合物を、置換されていてもよいポリチオフェンを含有する水性分散液または水溶液に添加し、

b) 得られた混合物から水を少なくとも部分的に除去する

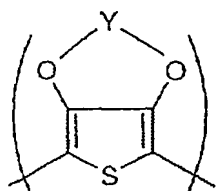
ことを特徴とする、置換されていてもよいポリチオフェンを含有する分散液または溶液を有機溶剤中で製造する方法。

【請求項2】

イオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> を含有する分散液または溶液を有機溶剤中で製造する方法において、

a) 水と混合可能な有機溶剤または水と混合可能な有機溶剤混合物を、イオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> の水性分散液または水溶液に添加し、その際、ポリチオフェン<sup>+</sup> はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式(1)

## 【化 1】



〔式中、

Y は  $-(CH_2)_m - CR^1 R^2 (CH_2)_n -$  または置換されていてもよい 1, 2- $C_3 - C_8$ -シクロアルキレン基を表し、

$R^1$  および  $R^2$  は互いに無関係に水素、ヒドロキシメチル、置換されていてもよい  $C_1 - C_{20}$ -アルキル基、または置換されていてもよい  $C_6 - C_{14}$ -アリール基を表し、

$m, n$  は同じかまたは異なって 0 ~ 3 の整数である]

の繰り返し単位を有し、

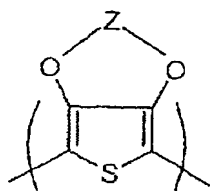
かつその際、

$An^-$  は有機ポリ酸のアニオンを表すか、

またはその際、

ポリチオフエン $^+ An^-$  はポリマーを表し、このポリマーは式 (I I)

## 【化 2】



〔式中、

Z は  $-(CH_2)_m - CR^3 R^4 (CH_2)_n -$  を表し、

$R^3$  は水素または  $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$  を表し、

$R^4$  は  $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$  を表し、

$m, n$  は 0 ~ 3 の整数を表し、

$M^+$  はカチオンを表し、

$s$  は 0 ~ 10 の整数を表し、

$p$  は 1 ~ 18 の整数を表す]

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフエン環は少なくとも部分的に正の電荷を有しており、

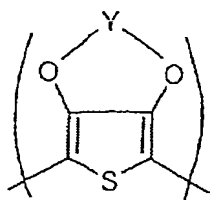
b) 得られた混合物から水を除く

ことを特徴とする、イオン錯体ポリチオフエン $^+ An^-$  を含有する分散液または溶液を有機溶剤中で製造する方法。

## 【請求項 3】

水の欠乏した有機溶剤または水不含の有機溶剤中の、イオン錯体ポリチオフエン $^+ An^-$  の分散液または溶液において、ポリチオフエン $^+$  はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式 (I)

## 【化 3】



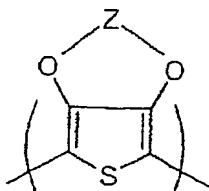
〔式中、

Yは $-(CH_2)_m-CR^1R^2-(CH_2)_n-$ または置換されていてもよい $1,2-C_3-C_8$ -シクロアルキレン基を表し、  
 $R^1$ および $R^2$ は互いに無関係に水素、ヒドロキシメチル、置換されていてもよい $C_1-C_{20}$ -アルキル基、または置換されていてもよい $C_6-C_{14}$ -アリール基を表し、  
 $m, n$ は同じかまたは異なって0～3の整数である〕  
 の繰り返し単位を有し、  
 かつその際、  
 $An^-$ は有機ポリ酸のアニオンを表すことを特徴とする、イオン錯体ポリチオフェン $^+ An^-$ の分散液または溶液。

## 【請求項 4】

水の欠乏した有機溶剤または水不含の有機溶剤中の、イオン錯体ポリチオフェン $^+ An^-$ の分散液または溶液において、ポリチオフェン $^+ An^-$ はポリマーを表し、このポリマーは式(11)

## 【化 4】



〔式中、

Zは $-(CH_2)_m-CR^3R^4-(CH_2)_n-$ を表し、  
 $R^3$ は水素または $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ を表し、  
 $R^4$ は $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ を表し、  
 $m, n$ は0～3の整数を表し、  
 $M^+$ はカチオンを表し、  
 $s$ は0～10の整数を表し、  
 $p$ は1～18の整数を表す〕  
 の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフェン環は少なくとも部分的に正の電荷を有していることを特徴とする、イオン錯体ポリチオフェン $^+ An^-$ の分散液または溶液。

## 【請求項 5】

支持体の導電性仕上げ加工法において、請求項3及び4記載のイオン錯体ポリチオフェン $^+ An^-$ の分散液または溶液を使用することを特徴とする、支持体の導電性仕上げ加工法。

## 【請求項 6】

支持体の帯電防止仕上げ加工法において、請求項3及び4記載のイオン錯体ポリチオフェン $^+ An^-$ の分散液または溶液を使用することを特徴とする、支持体の帯電防止仕上げ加工法。

## 【請求項 7】

写真材料の帯電防止仕上げ加工法において、請求項 3 及び 4 記載のイオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> の分散液または溶液を使用することを特徴とする、写真材料の帯電防止仕上げ加工法。

【請求項 8】

固体コンデンサ中における固体電解質の製造法において、請求項 3 及び 4 記載のイオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> の分散液または溶液を使用することを特徴とする、固体コンデンサ中における固体電解質の製造法。

【請求項 9】

エレクトロルミネセンス装置の製造法において、請求項 3 及び 4 記載のイオン錯体ポリチオフェン<sup>+</sup> A n<sup>-</sup> の分散液または溶液を使用することを特徴とする、エレクトロルミネセンス装置の製造法。